

分散剂含量对碳系导电油墨导电性能影响的研究

付吉灿, 周奕华, 魏伟, 钱俊

(武汉大学, 武汉 430072)

摘要: **目的** 研究分散剂的含量对碳导电油墨导电性能和表面性能的影响。**方法** 以德谦 W-920 为分散剂, 采用单因素法, 保持碳导电油墨其他组分不变, 改变分散剂的配置比例, 制备不同组碳系导电油墨。最后通过 SEM 图表征墨膜的形貌。**结果** 不同含量的分散剂对导电油墨的性能产生一定差异。在其他条件一定的情况下, 随着分散剂比例的增加, 导电性先上升后下降。**结论** 分散剂的加入对导电油墨的性能起着重要作用, 当分散剂的质量分数达到 7% 时, 体积电阻率为 $3.01 \times 10^{-2} \Omega \cdot m$, 此时可以有效改善导电油墨的导电性和墨膜的规整性。

关键词: 导电油墨; 分散剂; 墨膜; 导电性能

中图分类号: TS802.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2014)21-0118-05

Effects of Dispersant Content on the Conductivity of Carbon Conductive Ink

FU Ji-can, ZHOU Yi-hua, WEI Wei, QIAN Jun

(Wuhan University, Wuhan 430072, China)

ABSTRACT: Objective To study the influence of the dispersant content on the conductivity and surface properties of carbon conductive ink. **Methods** In the experiments, the dispersant Deuchem W-920 was taken as an example, and the single-factor analysis strategy was used to prepare ink with different conductivity via changing the proportion of dispersant. At last, Scanning Electron Microscope (SEM) was used to characterize the morphology of the ink film. **Results** Different proportions of dispersant led to certain difference in the performance of conductive ink. In particular, when the other conditions were constant, with the increase of the dispersant proportion, the conductivity of conductive ink firstly increased and then decreased. **Conclusion** The addition of dispersant played an important role in the performance of conductive ink. When the proportion of dispersant reached 7%, the volume resistivity reached $3.01 \times 10^{-2} \Omega \cdot m$, which could improve the conductivity of the conductive ink as well as the regularity of the ink film.

KEY WORDS: conductive ink; dispersant; ink film; conductivity

导电油墨是一种用于在非导体承印物上印刷, 使之具有传导电流和排除积累静电荷能力的油墨。它是将导电填料均匀地分散在成膜基料中形成的一种导电型复合材料。导电油墨在干燥固化之前, 导电填料在树脂基料中处于独立状态, 此时的油墨处于绝缘状态。随着溶剂的挥发和树脂基料的固化收缩, 墨膜不断干燥, 导电填料相互接触形成导电网络而导

电, 它可以作为印刷电路、智能标签、柔性显示器件、传感器等印制电子技术中的关键材料。近年来其种类不断创新, 研发成果得到广泛应用^[1-3]。在国外, 如美国、日本、德国、韩国以及加拿大等国, 导电油墨的研究与应用领域处于领先地位。1998 年美国 Delphi Delco Electronics Systems 的 Mobley, W. M. et al. 调查研究了几种导电油墨的微结构及性能, 2004 年

收稿日期: 2014-04-16

作者简介: 付吉灿(1989—), 男, 山东济宁人, 武汉大学硕士生, 主攻印刷电子与包装材料。

通讯作者: 钱俊(1971—), 男, 湖北孝感人, 博士, 武汉大学教授, 主要研究方向为包装材料与印刷电子。

NanoProductS公司制备出了一种银系导电油墨,该油墨具有良好的透明性和导电性,可用于显示设备的印刷,如等离子显示器、液晶显示器等。2005年韩国ABC纳米技术公司以纳米银为导电填料,以合成树脂为连接料,制备出一种导电性能优良的纳米银导电油墨,其对降低电子产品的生产成本、减少污染具有重要意义。国内关于导电油墨的研究起步较晚,主要以高校和研究所为研究主体。如1994年西安交通大学研究了石墨/炭黑涂料的性能,发现其可以用于加热器件中。1998年浙江大学采用硅烷偶联剂对铜粉进行处理,得到高导电性的铜系复合材料。2004年上海网谊针对FPCB、薄膜按键开关、冷光板等推出不同特性的导电油墨^[4]。

导电炭黑是一种结构性高、比表面积大、粒径小,且表面含有大量极性基团,彼此之间极易聚集的导电粒子^[5]。在导电油墨中,填料在基质中的分散性和稳定性对墨层最终性能影响很大。要使墨层获得较高的导电性和均匀性,需要加强填料和树脂基质间的亲合性,一种简便有效的方法就是加入分散剂。分散剂是一种在分子内同时具有亲油性和亲水性2种相反性质的界面活性剂,分散剂中的极性段与炭黑表面形成强有力的吸附(物理吸附和化学吸附),而柔性段与树脂基质相连接,使分散剂包裹在炭黑粒子表面。一方面,分散剂可以提供空间壁垒,形成空间位阻效应,降低填料颗粒之间的聚集(主要靠非离子分散剂实现);另一方面,分散剂可以提供斥力来抵抗炭黑颗粒之间的吸引力,即建立一个能垒来降低颗粒间的团聚(主要靠阴离子分散剂实现)。在该导电复合体系中,由于分散剂的加入,使得一部分导电颗粒相互接触成无线网链,形成一条导电通道,相当于电流流过一只电阻($m=2$ 是无线网络形成的条件),有利于电流的传输;一部分导电颗粒不完全连续接触,由于隧道效应形成导电通道($1.3 \leq m \leq 1.5$ 是隧道效应形成的条件);还有一些导电粒子完全不连续,在外部较强的电场的作用下,导电粒子跨越彼此之间的隔膜,相当于电容器效应($1 \leq m \leq 1.3$ 是电场发射效应形成的条件)^[6]。

目前,国内外对分散剂的研究主要集中在金属基纳米油墨上,而对碳系导电油墨的研究较少。文中主要通过改变分散剂(W-920)的配置比例,研究其对应于特定碳系导电油墨最合适的添加量,并探讨相应的

机理。

1 实验

1.1 材料和设备

实验材料:卡博特超导炭黑,上海立升实业有限公司;783溶剂,上海硕康工贸有限公司;氯化EVA,广州鹿山化工材料有限公司;PET薄膜,湖北德威包装科技有限公司;W-920分散剂,德谦(上海)化学有限公司;消泡剂,山东昌邑新兴助剂厂;片状银粉,云南铜业科技有限公司。

实验设备:梅特勒万分之一天平,SPY6,上海大川电子衡器有限公司;集热式恒温加热磁力搅拌器,DF-101S,郑州世纪双科实验仪器有限公司;丝网印刷机,350T,武汉市嘉联精密印刷设备有限公司;万能表,UT39B,雷尔达仪器有限公司;测厚仪,YQ-Z-11A,长沙双鑫测量技术有限公司;刮板细度仪,ISO-25,上海过望化工有限公司;扫描式电子显微镜,SIGMA,怡星有限公司。

1.2 碳导电油墨配制

在制备油墨的过程中,按照配方所需,称取质量比为4:1的783溶剂和氯化EVA,置于搅拌容器内。同时,称取质量分数为20%的导电炭黑置于分散器皿中,并在其中加入一定量的分散剂,研磨一段时间后用刮板细度仪检测油墨细度,当达到 $15 \mu\text{m}$ 时停止研磨。过滤掉油墨中的玻璃珠,静置一段时间待泡沫完全消失后,使用250目丝网版进行丝网印刷^[7]。待样品干燥后,检测相关性能。

2 性能检测及评价

2.1 表面性能分析

导电油墨的最终导电性不仅与内部电流的传输特性有关,还与墨膜的表面特性有关。究其原因是油墨中填料和合成树脂之间界面效应对掺合体系中导电回路的形成有很大的影响。在油墨的制备过程中,随着填料和分散剂的加入,在基体和添加料之间形成界面层,体系产生了界面能过剩。添加料的含量与界

面能有关,当界面能过剩达到一定程度,即形成导电网络^[8]。因此,研究墨膜的表面性能至关重要。不同比例分散剂下墨膜的扫描电镜图见图1。

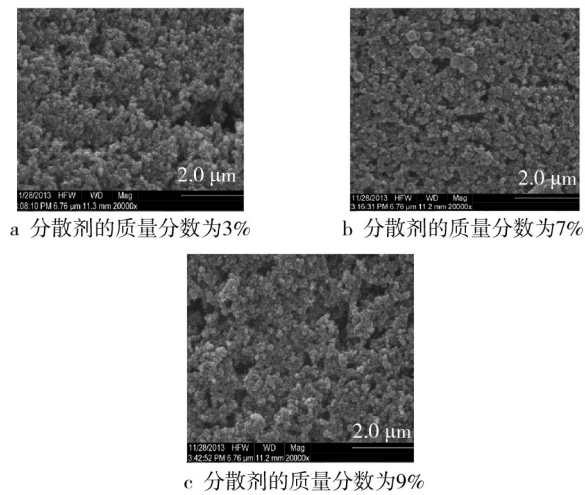


图1 不同比例碳系导电油墨的扫描电镜图

Fig.1 SEM images of carbon conductive ink with different proportions of dispersant

选取分散剂的质量分数分别为3%、7%、11%的墨膜,通过扫描电镜观察其微观形貌。实验所用的分散剂为阴离子分散剂,其作用机理主要通过提供足够的空间斥力抵抗颗粒之间的聚集^[9-10]。如图1所示,当分散剂的质量分数为3%时,分散剂添加量过少,不能提供足够的斥力来抵抗填料之间的吸引力,造成颗粒之间团聚现象严重,且墨层表面不平整;当分散剂的质量分数为7%时,墨膜表面较为平整,颗粒较细、均匀,且炭黑颗粒与分散剂之间成链状排列,形成连续的导电网络;当分散剂的质量分数为11%时,墨层表面并没有随着分散剂含量的升高而变得规整,此时墨膜表面形成许许多多的空洞,这是由于分散剂夹杂在炭黑颗粒之间,炭黑颗粒之间的距离增大,过量的分散剂颗粒阻碍了导电粒子之间的接触,导致聚合物、导电颗粒、分散剂未形成有序的排列,进而导致墨膜表面凹凸不平^[11]。

2.2 导电性测试分析

改变分散剂的质量分数,从1%到17%,共10组油墨,用丝网印刷机印制在PET上,自然干燥至电阻值不再变化,然后选取最均匀的3个样张进行测量,并按照公式(1)计算出体积电阻率:

ρ = R \frac{S}{L} = R \frac{wd}{100w} = R \frac{d}{100} \tag{1}

式中: R 为墨层电阻值, Ω ; d 为墨层厚度, μm ; ρ 为体积电阻率, $\Omega\cdot\text{mm}$ 。墨层厚度是3个样张测量结果的平均值。

不同分散剂含量的墨层体积电阻值见表1。由表1可知,随分散剂含量的增加,墨层的电阻值逐渐减小。当到达一定程度,即分散剂值的质量分数为7%时,电阻值最小。根据公式(1),算出体积电阻率,绘制不同分散剂含量下油墨层体积电阻率,见图2。

表1 不同分散剂含量的墨层体积电阻值
Tab.1 Ink layer resistance value of different dispersant

分散剂质 量分数/%	体积电阻值 ($\times 10^{-2}$)/($\Omega\cdot\text{m}$)	分散剂质量 分数/%	体积电阻值 ($\times 10^{-2}$)/($\Omega\cdot\text{m}$)
1	6.42	9	4.20
2	6.18	11	4.66
3	4.70	13	4.86
5	4.70	15	5.55
7	3.01	17	6.53

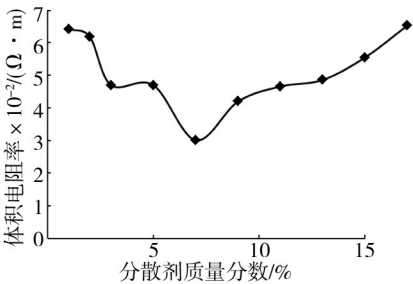


图2 分散剂含量对碳导电油墨导电性能的影响

Fig.2 Effect of dispersant content on the conductivity of carbon conductive ink

由表1及图2可知,当分散剂含量较低时,随着分散剂用量的增加,碳导电油墨的导电性不断变好。当分散剂的质量分数为7%时(在该实验中达到了最佳),油墨的导电性能最好。而后,当分散剂的含量继续增加时,整个体系因为加入过多的分散剂而产生了失衡的现象。其原因主要是当分散剂的质量分数为7%时,所得膜层的导电性最好、粒径分布最均匀、稳定性最好。因为德谦分散剂为阴离子型分散剂,主要靠阴离子分散剂提供斥力与碳黑粒子之间的吸引力相抗衡,建立一个抵抗团聚的能垒减少颗粒之间的吸引,从而形成连续的或非连续的电流通道,使墨膜达到高导电性、稳定性和墨膜表面的规整性^[12-13]。随分散剂含量的继续增加,过多的分散剂包裹在导电炭黑

离子的表面,造成墨膜表面高低不平,且导电粒子之间的间距比较大,致使导电颗粒之间不能直接接触,由于电子隧穿效应和导电通道效应仅发生在距离很近的导电颗粒之间,间隙较大的颗粒之间电流传输效应很小^[14-16]。

3 结语

在深入研究分散剂的含量对碳导电油墨导电性能影响的基础上,根据实验结果绘制了分散剂含量与油墨体积电阻率的关系曲线,并对实验中的一些现象进行了分析和解释。实验中得到的一些数据可以准确地找出对应于特定油墨的最适合的分散剂添加量。通过SEM图可知,当分散剂的质量分数为7%时,墨膜表面较为平整,颗粒较细、粒径分布均匀,且碳黑颗粒与分散剂、碳黑颗粒之间成链状排列,形成连续的导电网络。此时油墨的体积电阻值为 $3.01 \times 10^{-2} \Omega \cdot m$,导电性、墨膜规整性均达到最佳值。过量分散剂的加入导致体系产生失衡现象,过量的分散剂包覆在炭黑粒子表面,阻碍了碳碳粒子之间的有序排列,致使墨膜表面高低不平,且导电性能降低。因此,适量的分散剂可以有效改善导电油墨的导电性。

参考文献:

- [1] 刘筱霞,陈春霞. 现代电子标签及其印刷技术[J]. 包装工程, 2008, 29(5): 190—192.
LIU Xiao-xia, CHEN Chun-xia. Modern Radio Frequency Identification and Its Printing Technology[J]. Packaging Engineering, 2008, 29(5): 190—192.
- [2] HWANG H J, CHUNG W H, KIM H S. Insitu Monitoring of Flash-light Sintering of Copper Nanoparticle Ink for Printed Electronics[J]. Nanotechnology, 2012, 23(48): 485—205.
- [3] 何为,杨颖,王守绪. 导电油墨制备技术及应用进展[J]. 材料导报, 2009, 23(21): 30—33.
HE Wei, YANG Ying, WANG Shou-xu, et al. The Preparation of Conductive Ink and Application Progress[J]. Materials Review, 2009, 23(21): 30—33.
- [4] 莫黎昕. 导电油墨构成与导电性能关系的研究[D]. 北京: 北京印刷学院, 2000.
MO Li-xin. Research of the Relation between Conductive Ink Composition and Conductive Properties[D]. Beijing: Beijing Institute of Graphic Communication, 2000.
- [5] 李柏林,张新惠. 四种导电炭黑的性能研究[J]. 炭黑工业, 1997(5): 24—28.
LI Bai-lin, ZHANG Xin-hui. The Study of the Performance of Four Types of Conductive Carbon Black[J]. Journal of Carbon Black Industry, 1997(5): 24—28.
- [6] 刘美娜. 碳、铜系导电油墨的导电机理及性能的研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2002.
LIU Mei-na. Research on Mechanism of Carbon, Copper-based Conductive Ink and Performance[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2002.
- [7] 李柏林,张新惠. 四种导电炭黑的性能研究[J]. 炭黑工业, 1997(5): 24—28.
LI Bai-lin, ZHANG Xin-hui. The Study of the Performance of Four Types of Conductive Carbon Black[J]. Journal of Carbon Black Industry, 1997(5): 24—28.
- [8] 李瑞. 网印导电油墨的种类及其应用[J]. 丝网印刷, 2010(6): 30—32.
LI Rui. Types and Application of Screen Printing Conductive Ink[J]. Screen Printing, 2010(6): 30—32.
- [9] 张雄伟,黄锐. 高分子复合导电材料及其应用发展趋势[J]. 功能材料, 1994, 25(6): 492—499.
ZHANG Xiong-wei, HUANG Rui. The Development Trend of Conductive Polymer Composite Materials[J]. Function Materials, 1994, 25(6): 492—499.
- [10] 胡永栓,杨小健,何为. 用纳米银棒和颗粒制备高导电性油墨[J]. 电子元件与材料, 2012, 31(2): 40—43.
HU Yong-shuan, YANG Xiao-jian, HE Wei. Preparation of High Conductive Ink with Nano Silverbars and Particles[J]. Electronic Components and Materials, 2012, 31(2): 40—43.
- [11] ROBERSON D A, WICKER R B, MACDONALD E. Microstructural Characterization of Electrically Failed Conductive Traces Printed from Ag Nanoparticle Inks[J]. Materials Letters, 2012, 76: 51—54.
- [12] 潘光华,李云,李彬胜,等. 导电油墨在包装防伪印刷中的应用研究[J]. 包装工程, 2012, 33(17): 130—132.
PAN Guang-hua, LI Yun, LI Bin-sheng, et al. Application Research on Electrically Conduction Ink for Anti-counterfeit Package Printing[J]. Packaging Engineering, 2012, 33(17): 130—132.
- [13] DELPHINE B, VUONG T P, SMAIL T. Design and Measurements of Antennas for RFID, Made by Conductive Ink on Plastics[J]. Nano Technology, 2011, 22(22): 345—348.
- [14] JEWELL E H, HAMBLYN S M, CLAYPOLE T C, et al. The Impact of Carbon Content and Mesh on the Characteristics of Screen Printed Conductive Structures[J]. Circuit World, 2013,

39(1):13—21.

- [15] 黄钧声,任山,蔡俊威. 分散剂 PVP 对液相还原法制备纳米铜粉的影响[J]. 广东工业大学学报, 2005, 22(2): 16—20.

HUANG Jun-shan, REN Shan, CAI Jun-wei. The Impact of PVP Dispersant on Nanometer Copper Powder Obtained by Liquid Phase Reduction Method[J]. Guangdong University of Technology, 2005, 22(2): 16—20.

- [16] 高晓敏,刘际伟,刘永华. 分散助剂对丙烯酸基电磁屏蔽导电涂料性能的影响[J]. 材料科学与工程, 2002, 20(3): 410—413.

GAO Xiao-min, LIU Ji-wei, LIU Yong-hua. The Impact of Dispersants for Acrylic-based Electromagnetic Shielding Performance of Conductive Coatings[J]. Materials Science and Engineering, 2002, 20(3): 410—413.

(上接第 66 页)

参考文献:

- [1] European Aerosol Federation (FEA). Annual Report 2008—2009[R].

- [2] 游一中. 中国的气雾剂市场[J]. 气雾剂通讯, 2007(5): 18—25.

YOU Yi-zhong. China Aerosol Market[J]. Aerosol Communication, 2007(5): 18—25.

- [3] CHIN M, GINOUX P, LUCCHESI R, et al. A Global Aerosol Model Forecast for ACE-Asia Field Experiment[J]. J. Geophys. Res., 2003, 108(D23), ACE22/1—ACE22/17.

- [4] 厉明蓉,梁凤凯. 气雾剂—生产技术与应用配方[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003

LI Ming-rong, LIANG Feng-kai. Aerosol Production Technology and Application of Formulation[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003

- [5] KIRILL Y, LEV S, VLADIMIR F K, et al. Atmospheric Aerosol Properties[M]. Springer Praxis Books 2006: 425—506.

- [6] 陈国维. 气雾剂单组份聚氨酯泡沫塑料的研制[J]. 广州化工, 2011, 39(19): 66—68.

CHEN Guo-wei. The Development of One-component Polyurethane Foam in Aerosol Form[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2011, 39(19): 66—68.

- [7] 郭永华,钱苏华,王琛. 气雾剂包装运输的检验要求[J]. 包装工程, 2010, 31(8): 122—125.

GUO Yong-hua, QIAN Su-hua, WANG Chen. Inspection Requirements to Package and Transport of Aerosol[J]. Packaging Engineering, 2010, 31(8): 122—125.

- [8] DAVID CIPOLLA, WU Hui-ying, IGOR G, et al. Aerosol Performance and Long-term Stability of Surfactant-associated Liposomal Ciprofloxacin Formulations with Modified Encapsulation and Release Properties[J]. AAPS Pharm Sci Tech, 2014, 11(4): 580—584.

- [9] 彭山宏,王斌. 半自动摇晃机: 中国, 201310032223.1 [P]. 2013—01—29.

PENG Shan-hong, WANG Bin. Semi-automatic Swing Machine: China, 201310032223.1[P]. 2013—01—29.

- [10] 段文军,石卓栋,徐志刚,等. 基于 PLC 的防爆全自动灌装设备控制系统设计[J]. 包装工程, 2014, 35(5): 58—61.

DUAN Wen-jun, SHI Zhuo-dong, XU Zhi-gang, et al. Design of Control System for Explosion-proof Automatic Filling Equipment Based on PLC[J]. Packaging Engineering, 2014, 35(5): 58—61.

- [11] 刘乘,李晓刚. PLC 在包装机械上的应用[J]. 包装工程, 2004, 25(2): 51—53.

LIU Cheng, LI Xiao-gang. Application of PLC in Packaging Machine[J]. Packaging Engineering, 2004, 25(2): 51—53.

- [12] 李瑞平,冯济纓,黄明琪. 包装机械设计中的控制技术[J]. 包装工程, 2005, 26(1): 19—21.

LI Rui-ping, FENG Ji-ying, HUANG Ming-qi. Control Technology in Design of Packaging Machine[J]. Packaging Engineering, 2005, 26(1): 19—21.

- [13] 刘明慧. 气动控制多缸往复系统的设计[J]. 机电工程技术, 2005, 34(4): 85—87.

LIU Ming-hui. Design of Pneumatic Control for Multi Cylinder Reciprocating System[J]. Electrical Engineering Technology, 2005, 34(4): 85—87.

- [14] 赵燕. 可编程控制器原理与应用[M]. 北京: 北京大学出版社, 2006.

ZHAO Yan. The Principle and Application of Programmable Controller[M]. Beijing: Peking University Press, 2006.

- [15] 蔡锦达,尤黔林,黄树根,等. 基于台达 PLC 的纸护角机控制系统[J]. 包装工程, 2010, 31(15): 77—79.

CAI Jin-da, YOU Qian-lin, HUANG Shu-geng, et al. Control System of Paper Corner Protector Machine Base on Delta PLC [J]. Packaging Engineering, 2010, 31(15): 77—79.